

## Тұрақтылар

Жарық жылдамдығы	$2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Авогадро саны, $N_A$	$6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Элементар заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Электрон массасы, $m_e$	$9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Әмбебап газ тұрақтысы, $R$	$8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
Больцмана тұрақтысы, $k_B$	$1.381 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$
Фарадей тұрақтысы, $F$	$96485 \text{ Кл моль}^{-1}$
Планк тұрақтысы, $h$	$6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Пи саны, $\pi$	3.141 592 653 589 793
Кельвиндегі температура (К)	$T_K = T_{\text{°C}} + 273.15$
Ангстрем, $\text{Å}$	$1 \times 10^{-10} \text{ м}$
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12} \text{ м}$
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}$
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6} \text{ м}$

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Республикалық химия олимпиадасы

Қорытынды кезең (2023-2024).

11-сыныпқа арналған ресми шешімдер жинағы.

## Мазмұны

Қатысушыларға үндеу	3
ПМР-дегі химиялық ығысулар	4
Теңдеулер мен заңдар	4
№1 Есеп. Ширату (3%)	5
№2 Есеп. Нақты газдар (4%)	6
№3 Есеп. ABCDF (7%)	7
№4 Есеп. Термодинамикалық циклдер (9%)	8
№5 Есеп. Спектрофотометрия және комплекстер (11%)	12
№6 Есеп. Позитивті металл (13%)	15
№7 Есеп. Бір сақина, екі сақина... (11%)	17
№8 Есеп. Органикалық синтез (12%)	23

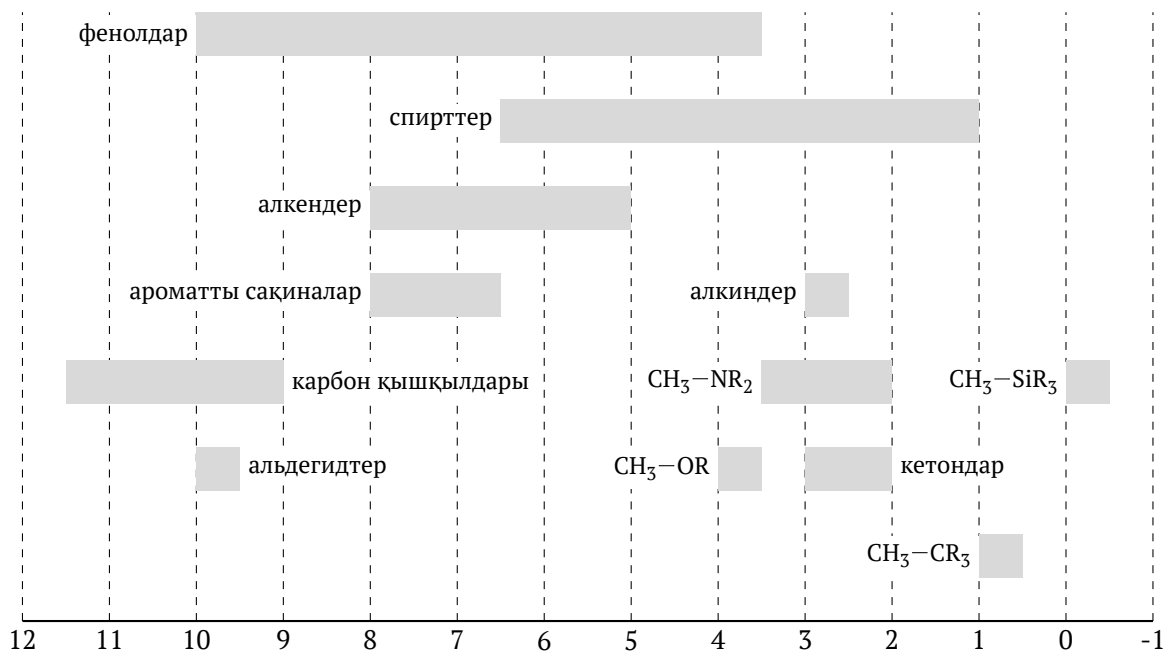
## Қатысушыларға үндеу

Құрметті қорытынды кезеңнің қатысушылары!

Республикалық олимпиадалардың тағы бір циклін аяқтауларыңызбен құттықтаймыз! Биылғы жылы қарапайым тапсырмалар да, күрделілігі жағынан ұлттық құраманы таңдау тапсырмаларымен салыстыруға болатын тапсырмалар да болды. Бірақ соған қарамастан, сізге тапсырмалар қызықты болды және бұрын білмеген нәрсені үйрене алдыңыз деп үміттенеміз. Ал қорытынды кезең бойынша кері байланыс үшін [осы сілтеме бойынша](#) сауалнаманы толтыруыңызды сұраймыз.

## ПМР-дегі химиялық ығысулар

$^1\text{H}$  ЯМР спектріндегі химиялық ығысу мәндері (ppm, TMS-қа қатысты):



## Теңдеулер мен заңдар

Менделеев-Клапейрон теңдеуі

$$pV = nRT$$

Энтальпия,  $H$

$$H = U + pV$$

Энтропияның өзгерісі

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Фотонның энергиясы

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Нернст теңдеуі

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ред}}}{c_{\text{ок}}}$$

Аррениус теңдеуі

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  реакциясының тепе-теңдік тұрақтысы

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Толқындық саны,  $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Радиусы  $r$ -ға тең сфераның көлемі

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

## №1 Есеп. Ширату

Барлығы	Үлесі(%)
13	3

Автор: Жаксылыков А.

### 1.1 (13 ұпай)

Улы сары-жасыл газ — хлор ( $\text{Cl}_2$ ). Демек, **X** — Cl. А затындағы хлордың массалық үлесін қолданып, **Y** элементінің молярлық массасын анықтауға болады.

$$M_Y = \frac{1}{n_Y} \cdot \left( \frac{n_{\text{Cl}} \cdot M_{\text{Cl}}}{\omega_{\text{Cl}}} - n_{\text{Cl}} \cdot M_{\text{Cl}} \right)$$

А затында оның әрбір элементінің 1-3 атомы болуы мүмкін деп алайық. Онда **Y** молярлық массасы үшін келесі нұсқаларды аламыз:

$n_{\text{Cl}} \backslash n_Y$	1	2	3
1	19.00 (F)	9.50	6.33
2	37.99	19.00 (F)	12.66
3	56.99	28.49	19.00 (F)

Жалғыз нұсқа фтор болып табылады. Сәйкесінше, **Y** — F.

$\text{ClF}$ -ке суық су қосқанда  $\text{HClO}$ , (**C**) және  $\text{HF}$  (**B**) түзіледі:



$\text{ClF}$ -ке ыстық су қосқанда  $\text{HF}$  (**B**),  $\text{Cl}_2$  (**D**) және  $\text{O}_2$  (**E**) түзіледі:



Егер  $\text{NaOH}$ -ты  $\text{HClO}$ -ға қосса,  $\text{NaOCl}$  түзіледі, ол ағартқыш заттарда қолданылады:



**G** қосылсындағы хлордың массалық үлесінен, **G**  $\text{HCl}$  екенін түсінуге болады. Бұл жағдайда **F** газы —  $\text{H}_2$ .



Әр белгісіз зат үшін — **1 ұпайдан**. Әр реакция теңдеуі үшін — **1 ұпайдан** (егер теңестірілмесе **0.5 ұпай**).

Барлығы тармақ үшін — **13 ұпай**.

## №2 Есеп. Нақты газдар

2.1	2.2	2.3	Барлығы	Үлесі(%)
6	6	2	14	4

Автор: Жаксылыков А.

### 2.1 (6 ұпай)

Есептің сипаттамасынан  $b$  параметрінің физикалық мағынасы хлордың 1 моль көлемі екенін түсінуге болады.  $b$  мәнін табу үшін әртүрлі температурадағы газ қысымының мәндерін қолданамыз.

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V-nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (1)$$

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V-nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2)$$

$$(1) - (2) \implies P_1 - P_2 = \frac{nR}{V-nb}(T_1 - T_2)$$

$$V - nb = nR \cdot \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2}$$

$$b = \frac{V}{n} - R \cdot \frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2} \quad (3)$$

Концентрлі тұз қышқылы калий перманганатымен келесі теңдеу бойынша әрекеттеседі:



Сәйкесінше,

$$n = \frac{3.161 \text{ г}}{158.04 \text{ г моль}^{-1}} \times 2.5 = 0.05000 \text{ моль,}$$

$$b = 6.579 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}.$$

$b$  - 1 моль хлор молекуласының көлемі. Сондықтан бір молекуланың көлемін ( $V'$ ) табу үшін бұл мәнді  $N_A$ -ға бөлу керек.

$$V' = \frac{b}{N_A} \quad (4)$$

Молекулалардың әрқайсысы шар деп есептелетіндіктен, бір молекуланың көлемін  $\frac{4}{3}\pi r^3$  түрінде де көрсетуге болады. Соңғы екі өрнекті пайдаланып, бір хлор молекуласының радиусын табуға болады:

$$\frac{b}{N_A} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{4\pi N_A}} \quad (5)$$

$$r = 296.6 \text{ пм}$$

Теңдеудің әрбірі үшін 3-5 — 2 ұпайдан.

Барлығы тармақ үшін — 6 ұпай.

### 2.2 (6 ұпай)

Контейнер ауа өткізбейтін болғандықтан, контейнердегі газдың нақты мөлшері тәжірибеде күтілгеннен аз болды. Демек, егер ыдыс жабылған болса,  $n$  мәні үлкенірек болар еді (ол реакция кезінде бөлінетін газ мөлшеріне тең болар еді).

Біз өлшенген газ қысымының айырмашылығы келесідей өрнектелетінін анықтадық:

$$P_1 - P_2 = \frac{nR}{V - nb}(T_1 - T_2).$$

$V \gg nb$  болғандықтан, бөлшектің бөлгіші өзгеріссіз қалады деп болжауға болады. Бұл жағдайда, егер контейнер тығыздалған болса, қысым айырмашылығы байқалғаннан көп болады. Осыған байланысты 3 теңдеуі бойынша  $b$  параметрінің есептелген мәні үлкенірек болады. Бұл 5 теңдеуіне қарағанда, **радиусты бағалау да үлкенірек болады** дегенді білдіреді.

Толығымен түсіндірілген дұрыс жауап үшін — **6 ұпай**. За Жартылай түсіндірілген дұрыс жауап үшін — **3 ұпайдан артық емес**. Түсіндірілмеген дұрыс жауап үшін — **0 ұпай**.

### 2.3 (2 ұпай)

Реакция теңдеуі:



Реакция үшін **2 ұпай**. Егер реакция теңестірілмесе, **1 ұпай**.

## №3 Есеп. ABCDF

Барлығы	Үлесі(%)
19	7

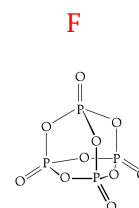
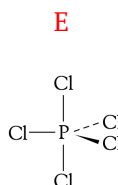
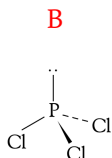
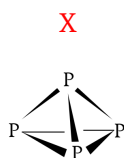
Автор: Касьянов А.

### 3.1 (19 ұпай)

Берілген кеңестер арқылы әңгіме фосфор (P) жайлы екенін түсіну қиын емес, оның үш аллотропты модификациясы бар: ақ, қара және қызыл, олардың ішіндегі соңғы екеуі полимерлі құрылымға ие. Оған қоса, 2 және 3 периодтың элементтерінің қышқылдарының көбі конденсациялана бермейді. Жасырылған заттар:

X	A	B	C	D	E
P <sub>4</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	PCl <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PCl <sub>5</sub>
F	G	H	I	J	
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	POCl <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	

Құрылымдық формулалар:



Әр зат үшін **1 ұпайдан**  
Әр кеңістіктік құрылым үшін **2 ұпайдан**

## №4 Есеп. Термодинамикалық циклдер

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Барлығы	Үлесі(%)
3	16	4	4	2	2	6	37	9

Автор: Жаксылыков А.

### 4.1 (3 ұпай)

Азот молекуласы екі атомнан тұрады, сондықтан азот  $3 \cdot 2 = 6$  еркіндік дәрежесіне ие: 3 трансляциялық, 2 айналу және 1 тербеліс. Есепте тербеліс еркіндік дәрежесін елемей керектігі айтылған, сондықтан біз тек трансляциялық және айналуды ғана ескереміз. Бұл еркіндік дәрежелерінің әрқайсысы молекуланың кинетикалық энергиясына  $\frac{1}{2}k_B T$  үлес қосады. Бұл бір азот молекуласының кинетикалық энергиясы тең:

$$E_k = 5 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T. \text{ (0.5 ұпай)}$$

Азот идеал газ болғандықтан (осы мәселе шеңберінде) молекулалар арасында өзара әрекеттесу болмайды, ал жүйенің ішкі энергиясы толығымен азот молекулаларының кинетикалық энергиясынан тұрады **(0.5 ұпай)**.

$$U = E_k = \frac{5}{2} k_B T$$
$$U_M = \frac{5}{2} RT \text{ (на 1 моль)}$$

$C_V$  – тұрақты көлемдегі азоттың меншікті жылу сыйымдылығы, яғни анықтамасы бойынша  $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$ . Тұрақты көлемде азотты қыздыру процесін елестетіп көрейік. Көлемі өзгермейтіндіктен, газдың кеңею жұмысы  $W$  нөлге тең болады. Бұл жағдайда термодинамиканың бірінші заңы бойынша жүйе жұтқан жылу  $Q$  жүйенің ішкі энергиясы  $\Delta U$ -дың өзгерісіне тең болады.

$$Q_M = \Delta U_M = \frac{5}{2} R \Delta T$$

Басқа жақтан,  $Q_M = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \Delta T$ . Бұл өрнекті алдыңғы өрнекпен біріктіре отырып, біз азот үшін  $C_V = \frac{5}{2} R$  **(1 ұпай)**.

$C_V$  сияқты,  $C_P$  тұрақты қысымдағы азоттың меншікті жылу сыйымдылығы, яғни анықтамасы бойынша  $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$ . Тұрақты қысымда азотты қыздыру процесін елестете отырып, бұл жағдайда

$$Q_M = \Delta U_M + P \Delta V = \frac{5}{2} R \Delta T + R \Delta T = \frac{7}{2} R \Delta T.$$

Бұл жағдайда,  $Q_M$  де  $C_P \Delta T$ -ға тең,  $C_P = \frac{7}{2} R$  **(1 ұпай)**.

Барлығы тармақ үшін **–3 ұпай**. Оқушы толық шығарып көрсетуге міндетті емес.  $C_V$  және  $C_P$  өрнектерін және/немесе мәндерін дәлелді түрде көрсету жеткілікті. Егер еркіндік



дәрежелерінің саны және/немесе жүйенің ішкі энергиясының өрнегі тек болжанған болса және анық көрсетілмесе, толық балл беріледі.

#### 4.2 (16 ұпай)

Бұл тармақта басқалармен қатар дененің атқаратын жұмысы мен дене сіңірген жылу сұралады. Оларды сәйкесінше  $W$  және  $Q$  деп белгілейік. Бұл жағдайда термодинамиканың бірінші заңы келесідей болады:  $\Delta U = Q - W$ .

1 → 2 процесі изотермиялық, ал азот — идеал газ, сондықтан  $\Delta U = 0$  кДж. Бұл жағдайда термодинамиканың бірінші заңы бойынша

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$Q = W = 0.5 \text{ моль} \times 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \times 773.15 \text{ К} \times \ln \frac{5.0 \text{ бар}}{1.0 \text{ бар}} = 5.17 \text{ кДж.}$$

Ал энтропия өзгерісі

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2},$$

$$\Delta S = 0.5 \text{ моль} \times 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} \times \ln \frac{5.0 \text{ бар}}{1.0 \text{ бар}} = 6.69 \text{ Дж К}^{-1}.$$

2 → 3 процесі адиабатикалық болып табылады, сондықтан  $Q = 0$  кДж. Бұл жағдайда термодинамиканың бірінші заңы бойынша

$$-W = \Delta U = nC_V \Delta T = \frac{5}{2} nR \Delta T = \frac{5}{2} (P_3 V_3 - P_2 V_2).$$

$V_2$ -ні 1 → 2 процесінен табуға болады:  $V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} = \frac{nRT_1}{P_2} \cdot \frac{P_1}{P_2} = \frac{nRT_1}{P_2} = 32.1 \text{ л}$ . Ал  $P_3$  мәнін идеал газдың қатысуымен өтетін қайтымды адиабаталық процесте  $PV^{C_p/C_V}$  өзгеріссіз қалу фактісі арқылы табуға болады.

$$P_2 V_2^{7/5} = P_3 V_3^{7/5}$$

$$P_3 = P_2 \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{7/5}$$

$$\Delta U = \frac{5}{2} P_2 \left[ \left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{7/5} V_3 - V_2 \right] = -4.94 \text{ кДж}$$

$$W = -\Delta U = 4.94 \text{ кДж}$$

$Q = 0$  кДж болғандықтан, энтропияның өзгерісі де нөлге тең,  $\Delta S = 0$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.

Дәл осылай 3 → 4 және 4 → 1 аралығындағы процестер үшін қажетті мәндерді есептей аласыз. Ақырында:

- Процесс 1 → 2:

$$\begin{aligned} \Delta U &= 0.00 \text{ кДж} & \Delta S &= 6.69 \text{ Дж К}^{-1} \\ W &= 5.17 \text{ кДж} & Q &= 5.17 \text{ кДж} \end{aligned}$$

- Процесс 2 → 3:

$$\Delta U = -4.94 \text{ кДж} \quad \Delta S = 0.00 \text{ Дж К}^{-1}$$
$$W = 4.94 \text{ кДж} \quad Q = 0.00 \text{ кДж}$$

- Процесс 3 → 4:

$$\Delta U = 0.00 \text{ кДж} \quad \Delta S = -6.69 \text{ Дж К}^{-1}$$
$$W = -1.99 \text{ кДж} \quad Q = -1.99 \text{ кДж}$$

- Процесс 4 → 1:

$$\Delta U = 4.94 \text{ кДж} \quad \Delta S = 0.00 \text{ Дж К}^{-1}$$
$$W = -4.94 \text{ кДж} \quad Q = 0.00 \text{ кДж}$$

Егер оқушы  $C_V = 10.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  и  $C_p = 15 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  мәндерін қолданса, келесі мәндер шығуы тиіс:

- Процесс 1 → 2:

$$\Delta U = 0.00 \text{ кДж} \quad \Delta S = 6.69 \text{ Дж К}^{-1}$$
$$W = 5.17 \text{ кДж} \quad Q = 5.17 \text{ кДж}$$

- Процесс 2 → 3:

$$\Delta U = -3.95 \text{ кДж} \quad \Delta S = 0.00 \text{ Дж К}^{-1}$$
$$W = 3.95 \text{ кДж} \quad Q = 0.00 \text{ кДж}$$

- Процесс 3 → 4:

$$\Delta U = 0.00 \text{ кДж} \quad \Delta S = -6.69 \text{ Дж К}^{-1}$$
$$W = -1.99 \text{ кДж} \quad Q = -1.99 \text{ кДж}$$

- Процесс 4 → 1:

$$\Delta U = 3.95 \text{ кДж} \quad \Delta S = 0.00 \text{ Дж К}^{-1}$$
$$W = -3.95 \text{ кДж} \quad Q = 0.00 \text{ кДж}$$

Әрбір дұрыс мән үшін  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $W$  и  $Q$  — **1 ұпайдан**. Барлығы тармақ үшін — **16 ұпай**.

#### 4.3 (4 ұпай)

Циклмен шектелген аймақтың ауданы газдың пайдалы жұмысы болып табылады. Ауданды  $A$  деп белгілейік. Мұндай жағдайда

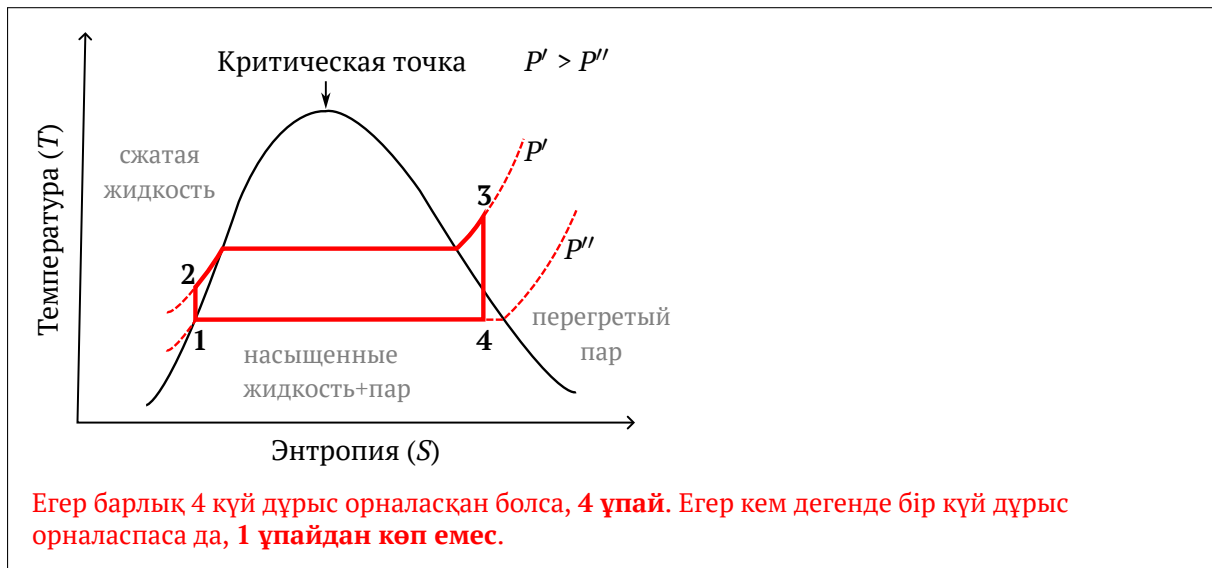
$$A = \sum W_i = 3.18 \text{ кДж} = 3180 \text{ Па м}^3. \text{ (2 ұпай)}$$

Берілген циклдің тиімділігін  $Q_i$  мәндері арқылы немесе қыздырғыш пен салқындатқыштың температуралары арқылы есептеуге болады. Екі жағдайда да нәтиже бірдей:

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_{34}}{Q_{12}} \right| = 1 - \frac{T_3}{T_1} = 1 - \frac{298.15 \text{ К}}{773.15 \text{ К}} = 61.4\%. \text{ (2 ұпай)}$$

Барлығы тармақ үшін — **4 ұпай**.

#### 4.4 (4 ұпай)



**4.5 (2 ұпай)**

$$\eta = 1 - \frac{2020 \text{ кДж}}{2800 \text{ кДж}} = 27.9\%$$

Дұрыс есептелген ПӘК үшін **2 ұпай**. ПӘК дұрыс болмаса және жауап есептеулерсіз берілсе, **0 ұпай**.

**4.6 (2 ұпай)**

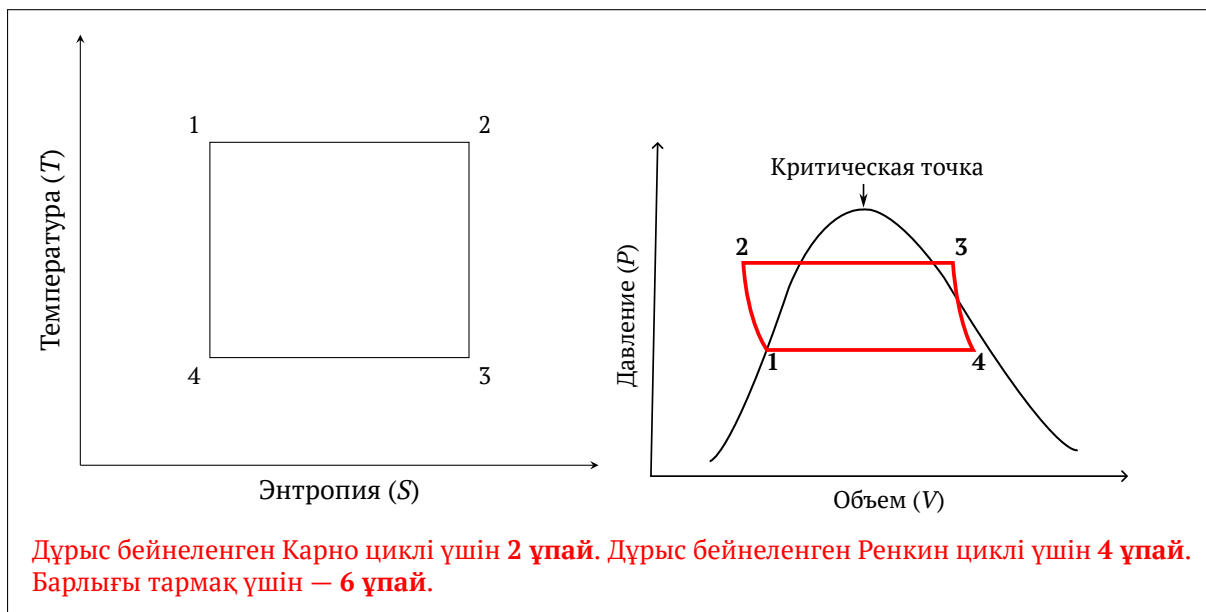
Рэнкин циклінің ПӘК-ін бірнеше жолмен арттыруға болады:

1. Конденсатордың қысымын түсіру,  $P''$ ;
2. Қатты қыздырылған буды жоғарырақ температураға дейін қыздыру арқылы;
3. Қазандықтағы қысымды жоғарылату арқылы,  $P'$ .

Көрсетілген әрбір ПӘК-ті арттыру жолы үшін — по **1 ұпайдан**. Тармақ үшін **2 ұпайдан көп емес**. Кез келген ақылға қонымды жолдар дұрыс жауап ретінде қабылдана алады.

**4.7 (6 ұпай)**

Сол жақта —  $T-S$  диаграммасындағы Карно циклі, ал оң жақта —  $P-V$  диаграммасындағы Рэнкин циклі.



## №5 Есеп. Спектрофотометрия және комплекстер

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Барлығы	Үлесі(%)
4	4	3	4	3	4	22	11

Автор: Касымалы М.

### 5.1 (4 ұпай)

Графиктен көрініп тұрғандай,  $XL$  комплексі үшін максималды оптикалық тығыздық нүктесі лигандтың 50% мольдік үлесіне, ал  $Y_2L$  комплексі үшін оптикалық тығыздықтың максимум нүктесі шамамен 33% лигандтың мольдік үлесіне сәйкес келеді. Есептің тұжырымында алынған нәтижені жалпы жағдайға экстраполяциялауға болатындығы айтылғандықтан,  $ML_n$  комплексі үшін оптикалық тығыздықтың максималды нүктесі  $\frac{n}{n+1}$  лигандтың мольдік үлесіне сәйкес келеді деген қорытындыға келуге болады. .

Екі мысалдың негізінде дұрыс болжам үшін — 2 ұпай, лигандтың мольдік үлесінің дұрыс өрнекі үшін — 2 ұпай.

### 5.2 (4 ұпай)

Лигандтың кіші және үлкен мольдік бөлігінде нүктелер болғандықтан, біз екі түзу салып, содан кейін осы түзулердің қиылысу нүктесін таба аламыз. Бұл нүкте шамамен максималды оптикалық тығыздыққа сәйкес келеді. Өсу сызығының теңдеуі келесідей болады:

$$A - 0.291 = \frac{0.572 - 0.291}{0.2 - 0.1}(x_L - 0.1)$$

$$A = 2.81x_L + 0.01$$

Керісінше, кему жолының теңдеуі келесідей болады:

$$A - 1.131 = \frac{0.564 - 1.131}{0.9 - 0.8}(x_L - 0.8)$$

$$A = -5.67x_L + 5.667$$

Екі түзудің қиылысу нүктесін табамыз:

$$2.81x_L + 0.01 = -5.67x_L + 5.667$$

$$x_L = 0.667$$

Алынған мольдік бөлшекті бірінші нүктедегі өрнекке ауыстырсақ

$$n = \frac{1}{\frac{1}{0.667} - 1} \approx 2$$

Демек комплекс қосылыс  $ML_2$  құрамға ие.

Екі түзудің қиылысу нүктесі туралы идея үшін — 2 ұпай, комплекс қосылыстың стехиометриясын тапқаны үшін — 2 ұпай.

### 5.3 (3 ұпай)

Дайындалған 1-2 ерітінділерінде лиганд жетіспейді, сәйкесінше есептеулер соған негізделетін болады. Ерітіндідегі комплекс концентрациясының өрнегін жазайық:

$$[ML_2] = \frac{c_0}{2} \cdot \frac{V_L}{V_L + V_M} M$$

$A = \epsilon_{ML_2} l [ML_n]$  болғандықтан,

$$\epsilon_{ML_2} = \frac{2A}{c_0 l} \left( 1 + \frac{V_M}{V_L} \right)$$

Керісінше, дайындалған 8-9 ерітінділерде металл иондары жетіспейді, сәйкесінше есептеулер соған негізделетін болады. Ерітіндідегі комплекс концентрациясының өрнегін жазайық:

$$[ML_2] = c_0 \cdot \frac{V_M}{V_L + V_M} M$$

$A = \epsilon_{ML_2} l [ML_n]$  болғандықтан,

$$\epsilon_{ML_2} = \frac{A}{c_0 l} \left( 1 + \frac{V_L}{V_M} \right)$$

Төменде төрт нүкте үшін жойылу коэффициентінің есептелген мәндері бар кесте берілген:

Раствор №	$\epsilon_{ML_2}, M^{-1} \text{ см}^{-1}$
1	5820
2	5720
8	5655
9	5640

Осы төрт нүктедегі орташа жойылу коэффициенті

$$\epsilon_{ML_2} = \frac{5820 + 5720 + 5655 + 5640}{4} = 5709 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

Есептеудің дұрыс идеясы үшін — 1 ұпай, жойылу коэффициентінің мәнін бағалағаны үшін — 2 ұпай.

#### 5.4 (4 ұпай)

Комплекс түзілу константасын бағалау үшін екінші тармақтағы екі түзудің қиылысу нүктесін пайдалануға болады. Лигандтың мольдік үлесі 66.7% болғанда, ерітіндінің оптикалық тығыздығы 1.884 құрайды. Ерітіндідегі комплекс концентрациясын есептейік:

$$[ML_2] = \frac{A}{\epsilon_{ML_2} l} = 3.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Ерітінділерді араластырғаннан кейін ерітіндідегі металлдың жалпы концентрациясы  $0.001 \cdot \frac{3.33}{10} = 3.33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , ал ерітіндідегі жалпы лиганд концентрациясы  $0.001 \cdot \frac{6.67}{10} = 6.67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , металл мен лиганд иондарының тепе-теңдік концентрациялары құрайды:

$$[M^{2+}] = 3.33 \cdot 10^{-4} - 3.30 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[L^-] = 6.67 \cdot 10^{-4} - 3.30 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Сәйкесінше,

$$\beta_{ML_2} = \frac{3.30 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-6} \cdot (7 \cdot 10^{-6})^2} = 2.24 \cdot 10^{12}$$

Есептеудің дұрыс идеясы үшін — 2 ұпай, комплекс түзу константасының мәнін бағалағаны үшін — 2 ұпай.

#### 5.5 (3 ұпай)

Алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығы комплекстің концентрациясына тура пропорционал (Бугер-Ламберт Бер заңы бойынша). Графиктің сызықтылығына сүйене отырып, комплекстің концентрациясы жалпы метал/лиганд концентрациясына тура пропорционал деп айта аламыз. Бұл дегеніміз, егер металл иондары артық болса, онда лиганд толық дерлік комплекс түрінде болады және керісінше. Комплекс түзілу реакциясының теңдеуін жазайық:



Егер металл иондары көп мөлшерде артық болса, онда  $[MQ_m] = \frac{c_Q}{m}$  моль/л, ал лиганд иондары көп мөлшерде артық болса, онда  $[MQ_m] = c_M$ . Комплекстің жойылу коэффициентін  $\epsilon_{MQ_m}$  деп, ал кюветаның ұзындығын  $l$  деп, содан кейін металл иондарының артық болған жағдайында белгілейік.

$$A = \frac{\epsilon_{MQ_m} l}{m} c_Q$$

лиганд иондарының артық болған жағдайында

$$A = \epsilon_{\text{M}Q_m} l c_{\text{M}}$$

Жасалған болжам үшін — 1 ұпай, дұрыс өрнек үшін — 1 ұпайдан.

### 5.6 (4 ұпай)

Алдыңғы тармақтан комплекстің стехиометриясын  $A - c_Q$  және  $A - c_M$  түзулерінің еңістерінің қатынасын табу арқылы анықтауға болатыны анық. Екі түзудің еңістерін графикалық түрде анықтауға болады:

$$\text{еңіс } A - c_M \approx \frac{0.34 - 0.08}{0.04 - 0.01} = 8.67$$

$$\text{еңіс } A - c_M \approx \frac{0.175 - 0.04}{0.04 - 0.01} = 4.5$$

Еңістердің қатынасы  $\frac{8.67}{4.5} = 1.93 \approx 2$ . Сәйкесінше, комплекс  $\text{M}Q_2$  стехиометриясына ие.

Дұрыс идея үшін — 2 ұпай, комплекстің стехиометриясын тапқаны үшін — 2 ұпай.

## №6 Есеп. Позитивті металл

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Барлығы	Үлесі(%)
3	1	2	1	3	10	13

Автор: Бекхожин Ж.

### 6.1 (3 ұпай)

Қарапайым үшін барлық құрылымдық факторлар  $e^{2\pi i n} = 1$  формуласы арқылы 1 болады:

$$F_{hkl} = \frac{1}{8} \cdot \left( e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 1 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(0 + 0 + l)} \right. \\ \left. + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 1 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 0 + l \cdot 1)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 1 + l \cdot 1)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 1 + l \cdot 1)} \right)$$

Әрі қарай, жоғарыдағы қосынды бірден 1 түрінде жазылады. Көлемдік центрленген үшін:

$$F_{hkl} = 1 + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0.5)} = 1 + e^{-\pi i(h+k+l)} = 1 + (-1)^{h+k+l}$$

Осылайша,  $hkl$  қосындысы жұп болса, онда  $F_{hkl} = 2$ ; тақ болса,  $F_{hkl} = 0$ . Беттік центрленген үшін:

$$F_{hkl} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \left( e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0 + l \cdot 0.5)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0.5)} \right. \\ \left. + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 0.5 + l \cdot 1)} + e^{-2\pi i(h \cdot 0.5 + k \cdot 1 + l \cdot 0.5)} + e^{-2\pi i(h \cdot 1 + k \cdot 0.5 + l \cdot 0.5)} \right)$$

$$F_{hkl} = 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}$$

Осылайша,  $h, k, l$  — не барлығы жұп, не барлығы тақ, және тек сонда ғана  $F_{hkl} = 4$ ; әйтпесе,  $F_{hkl} = 0$ .

Әрбір дұрыс формула үшін 1 ұпай. Егер экспонента қалдырылған болса, тек 0.5 ұпай беріледі.

Барлығы тармақ үшін — 3 ұпай.

### 6.2 (1 ұпай)

Қарапайым үшін  $F_{100} = F_{110} = F_{111} = 1$ . Көлемдік центрленген үшін  $F_{100} = F_{111} = 0$  үшін;  $F_{110} = 2$ . Беттік центрленген үшін  $F_{100} = F_{110} = 0$ ;  $F_{111} = 4$ . Осылайша, атомдар беттік центрленген текше ұяшықта орналасады.

Әрбір құрылымдық фактор үшін **0.05** ұпай; шыңдардың қарқынына негізделе отырып алынған дұрыс жауап үшін **0.55**.

Барлығы тармақ үшін — **1** ұпай.

### 6.3 (1 ұпай)

Сипаттамадан білетініміздей, екінші элемент атомдары тек тетраэдрлік қуыстарда орналаса алады, өйткені олар октаэдрлік қуыстарда болса, металда октаэдрлік орта болатын еді. Бұл жағдайда барлық тетраэдрлік қуыстар толтырылуы керек, бұл бір ұяшыққа сегіз металл емес атомды және 4 металды береді, флюорит типті құрылымға сәйкес келеді, формуласы —  $\text{XY}_2$ .

Дұрыс формула үшін **1** ұпай.

Барлығы тармақ үшін — **1** ұпай.

### 6.4 (2 ұпай)

Бейметалдың сипаттамасына сүйене отырып, ол оттегі болып табылады, өйткені ол жер қыртысындағы ең көп элемент (ол көптеген минералдарда кездесетіндіктен). Кремний жарамайды, өйткені өтпелі металл силицидтері өте қатал жағдайларда тотығады. Бірлік ұяшықтың молярлық массасын тығыздықты көлемге көбейту арқылы алуға болады, ол текше жиегінің ұзындығы арқылы есептеледі. Бірлік ұяшықта 4 формула бірлігі бар, сондықтан 4-ке бөлеміз:

$$M = \rho \cdot a^3 \cdot N_A \div 4 = 123.17 \text{ г моль}^{-1}$$

Егер екі оттегінің массасын алып тастасак, **X** цирконий болып шығады.

Формулалық бірліктің дұрыс молярлық массасы үшін **1** ұпай, Цирконийді дұрыс анықтағаны үшін **1** ұпай.

Барлығы тармақ үшін — **2** ұпай.

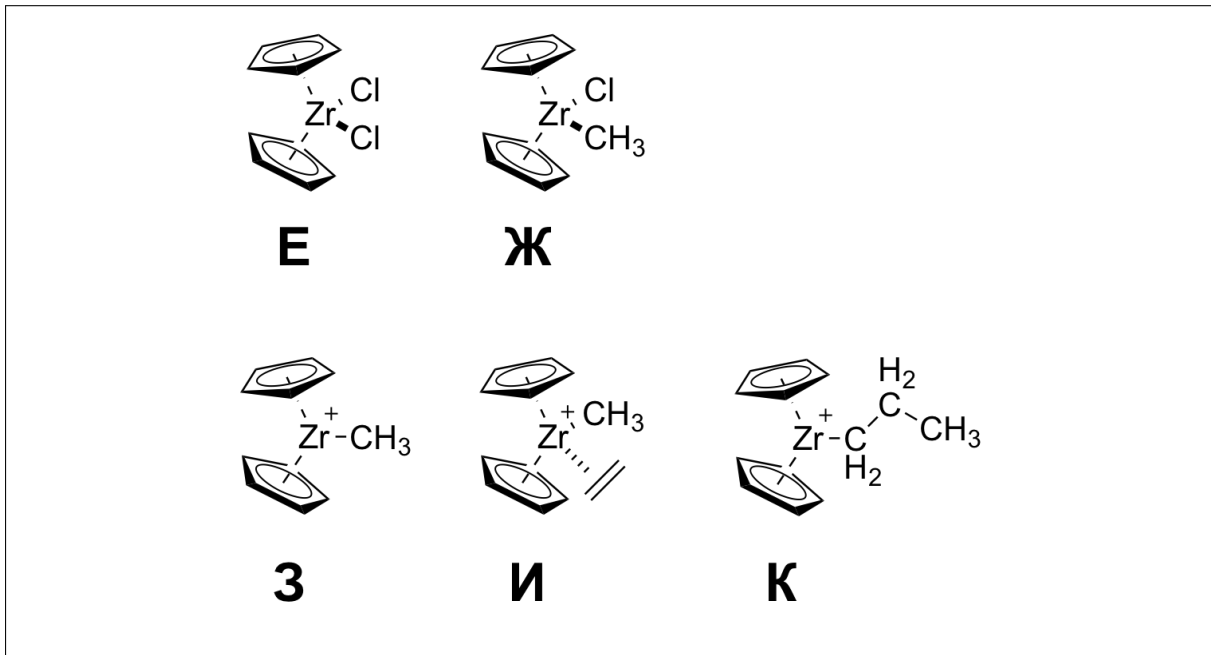
### 6.5 (3 ұпай)

Циклопентадиенил анионы 6 электрон береді: 4 қос байланыстан және 2 теріс зарядталған көміртектен. **Г** —  $\text{HCl}$ , **В** —  $\text{CO}_2$ , онда молярлық массаны ескере отырып, **Б** — фосген  $\text{COCl}_2$ . Тотықсыздандырғыш хлорлау кезінде металл хлоридке айналады, **Д** —  $\text{ZrCl}_4$ . **Е** 16 электронға ие, яғни оның циклопентадиенил лиганды екіден артық емес, әйтпесе оның құрамында 18 немесе одан да көп электрон болатын еді. Екіден астам циклопентадиенилді стерикалық орналастыру да қиын; Оның бастапқыда хлорид болғанын ескерсек, дициклопентадиенил цирконий дихлориді **Е** сипаттамасына сәйкес келеді. Онда **Ж** - хлоридтердің біреуі метилмен алмастырылған комплекс; екінші хлоридті жұлу кезінде үшбұрышты координациялық ортамен **З** түзіледі; ол этиленді координациялайды және **И** береді, ондағы қос байланыс үзілмейді, содан метил мен этилен әрекеттесіп, пропил лигандын және үшбұрышты координациялық ортаны түзеді.

**Б, В, Г** үшін **0.2** ұпай; **Д, Е, Ж, З, И, К** үшін **0.4** ұпай.

Барлығы тармақ үшін — **3** ұпай.





### №7 Есеп. Бір сақина, екі сақина...

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Барлығы	Үлесі(%)
3	7	8	2	11	35	7	73	11

Автор: Касьянов А.

#### 7.1 (3 ұпай)

Кестедегі ақпаратқа негізделе отырып, жылдамдық пен массаның бұрыштық аналогтары сәйкесінше бұрыштық жылдамдық  $\omega$  және бұрыштық импульс  $I$  болып табылады. Формуладағы сызықтық шамаларды олардың бұрыштық аналогтары арқылы көрсетейік:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{I}{r^2} (\omega r)^2 = \frac{I\omega^2}{2}$$

бұл кинетикалық энергияның бұрыштық шамалар арқылы өрнектелуі болып табылады.

Кинетикалық энергияның өрнегін  $J$  бұрыштық импульс арқылы жазу үшін алдымен  $p$  сызықтық импульс арқылы өрнек жазамыз. Ол үшін бастапқы өрнектегі алым мен бөлгішті  $m$ -ға көбейтіңіз:

$$E_k = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

алдымен кестеден өрнектеп, сызықтық шамаларды олардың бұрыштық мәндерімен ауыстырайық:

$$E_k = \frac{(J/r)^2}{2(I/r^2)} = \frac{J^2}{2I}$$

$E_k = \frac{I\omega^2}{2}$  өрнегі үшін **1 ұпай**

$E_k = \frac{J^2}{2I}$  өрнегі үшін **2 ұпай**

#### 7.2 (7 ұпай)

Бөлшектің жалпы энергиясы кинетикалық энергия екенін ескерсек, есеп мәтінде берілген толқындық функцияға  $-\frac{\hbar}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2}$  кинетикалық энергия операторын қолдану жеткілікті:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\phi^2} [e^{im_l\phi}] = -\frac{\hbar^2 im_l}{2I} \frac{d}{d\phi} [e^{im_l\phi}] = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2mr^2}$$

бұл сақинадағы бөлшектің толық энергиясының өрнегі.

Осы өрнекке сүйене отырып, дұрыс тұжырымдамалар мыналар:

- $m_l$  және  $m_l + 1$  деңгейлері арасындағы өтпелі  $\Delta E$   $m_l$  энергиясы өскен сайын артады.
- Дененің кинетикалық энергиясын оның  $J$  бұрыштық импульсі арқылы өрнектеу негізінде кванттық бөлшектің бұрыштық импульсі  $J = m_l \hbar$  тең.

Екінші тұжырымдама дұрыс, себебі  $E_k = \frac{J^2}{2I}$  және  $E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I}$  өрнектерін салыстыра,  $J = \hbar m_l$  екені байқалады.

Сақинадағы бөлшектің толық энергиясы  $E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I}$  өрнектегені үшін **5 ұпай**  
Әрбір дұрыс тұжырымдама үшін **1 ұпайдан**. Әрбір дұрыс емес тұжырымдама үшін **-1 ұпай**, тұжырымдама таңдауы үшін ең аз ұпай 0.

### 7.3 (8 ұпай)

Комплекс санның өрнегі  $T = 2\pi$  периоды бар тригонометриялық функцияларды қамтитынын ескереміз. Толқындық функцияның бірдей периодқа ие деп есептейік.  $2\pi$  мәнін периодтылық шартына қояйық:

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$$

$$e^{im_l\phi} = e^{im_l(\phi+2\pi)}$$

$$e^{im_l\phi} = e^{im_l\phi} e^{i(2\pi m_l)}$$

Соңғы өрнекте  $e^{i(2\pi m_l)}$  комплекс саны бар екенін ескеріңіз, оны  $\cos 2\pi m_l + i \sin 2\pi m_l$  түрінде жазуға болады. Бұл өрнекте  $\cos 2\pi m_l$  әрқашан 1 мәнін қабылдайды, өйткені  $m_l$  бүтін мәндерді қабылдайды, ал  $i \sin 2\pi m_l$  мүшесі  $m_l$ -дың кез келген мәні үшін әрқашан 0 мәнін қабылдайды. Демек,  $e^{i(2\pi m_l)} = 1$ , бұл период  $T = 2\pi$  болғанда толқындық функцияның периодтылығын көрсетеді.

$T = 2\pi$  период мәнін алғаны үшін **4 ұпай**  
алынған мәнінің дұрыс екенін дәлелдегені үшін **4 ұпай**

### 7.4 (2 ұпай)

Алтыбұрыштың центрінен көршілес екі атомға радиус жүргізе отырып, алынған үшбұрыштың екі бірдей қабырғасы мен екі бұрышы  $60^\circ$  болатынын байқаймыз, бұл үшбұрыштың **тең жақты** екенін көрсетеді. Демек, шеңбердің радиусы алтыбұрыштың қабырғасына тең, яғни  $r = 1.40 \text{ \AA} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ м}$ .

Шеңбер радиусын тапқаны үшін **2 ұпай**

### 7.5 (11 ұпай)

Модельді бензол молекуласындағы электрондарға қолдануға болатындықтан, олардың энергиясын  $E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2mr^2}$  сақинадағы бөлшектің жалпы энергиясының өрнегі арқылы есептеуге

болады. Онда бөлшектің массасы электронның массасы, ал радиусы - бензол молекуласы үшін симуляцияланған сақинаның радиусы.  $m_l$  және  $-m_l$  мәндері бар деңгейлер бірдей энергияға ие екенін ескеріп,  $m_l$ -ді екінші дәрежеге көтеру арқылы расталады. Ыңғайлы болу үшін жалпы энергияның өрнегін  $\hbar$  орнына  $h$  түрінде келесідей жазамыз:

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2m_e r^2} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \times \frac{m_l^2}{2m_e r^2} = \frac{h^2 m_l^2}{8\pi^2 m_e r^2}$$

Белгілі мәндерді қойып шығып, келесі мәндерді аламыз:

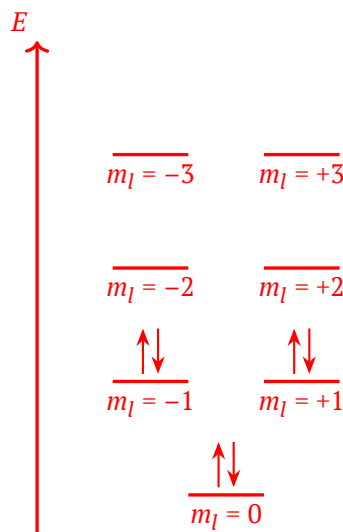
$$E_0 = 0$$

$$E_1 = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 1^2}{8\pi^2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.4 \times 10^{-10})^2} = 3.114 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 1.946 \text{ эВ}$$

$$E_2 = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2^2}{8\pi^2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.4 \times 10^{-10})^2} = 1.246 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 7.785 \text{ эВ}$$

$$E_3 = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 3^2}{8\pi^2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.4 \times 10^{-10})^2} = 2.803 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 17.52 \text{ эВ}$$

Бензолдың  $\pi$  жүйесінде 6 электрон бар. Энергетикалық деңгейлерді толтыру электрондарды энергия деңгейлерімен толтырудың жалпы принциптеріне сәйкес жүзеге асырылады. Сондықтан дұрыс толтырылған диаграмма келесідей болуы керек:



Сұлбадан көретініміздей,  $m_l = 1$  деңгейі ВЗМО, ал  $m_l = 2$  НСМО болып табылады. Сәйкесінше, шыңдардың жұтуының біріне сәйкес келетін ең мүмкін алмасу, фотон энергиясына сәйкес келеді  $\Delta E = E_2 - E_1 = 1.246 \times 10^{-18} - 3.114 \times 10^{-19} = 9.346 \times 10^{-19}$  Дж. Физика курсынан білетініміздей, фотон энергиясы оның толқынының ұзындығына тәуелді және  $E = \frac{hc}{\lambda}$  деп белгіленеді. Ыңғайлы болу үшін фотонның толқын ұзындығын  $\Delta E$  энергиясы арқылы өрнектеп, есептейміз:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{9.346 \times 10^{-19}} = 2.127 \times 10^{-7} \text{ м} = 2.127 \times 10^{-5} \text{ см}$$

Сәйкесінше, толқындық сан,  $\tilde{\nu}_0$ ,  $\Delta E$  энергиялы фотон үшін:

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2.127 \times 10^{-5}} = 47\,015 \text{ см}^{-1}$$

$E_0, E_1, E_2$ , және  $E_3$  есептегені **1.5 ұпайдан**.

Диаграммадағы дұрыс орындағы әрбір электрон үшін **0.5 ұпайдан**, дұрыс емес орындағы әрбір электрон үшін **0.5 ұпайдан алынады**, сонымен қатар егер электрондардың спиндары графикалық түрде көрсетілмесе, сұрақ үшін **максимум 1 ұпай**  
 $\tilde{\nu}_0$  есептегені үшін **2 ұпай**

### 7.6 (35 ұпай)

Бензол молекуласындағы электронның циклдік жолының ұзындығы  $S_b$  радиусы  $r$  болатын шеңбердің ұзындығына тең екенін ескереміз. Демек:

$$S_b = 2\pi r$$

Сақинаның радиусын электрон жолының ұзындығымен өрнектейміз:

$$r = \frac{S_b}{2\pi}$$

Және осы өрнекті толық энергияның формуласына қоямыз:

$$E = \frac{h^2 m_l^2}{8\pi^2 m r^2} = \frac{h^2 m_l^2}{8\pi^2 m \left(\frac{S_b}{2\pi}\right)^2} = \frac{h^2 m_l^2}{2m S_b^2}$$

бұл  $S_b$  циклдік жолының ұзындығы арқылы толық энергияны өрнектеу болып табылады. Нафталин мен антраценнің жағдайында  $S_b$ -ны сәйкесінше  $S_n$ -ге және  $S_a$ -ға ауыстыру қажет.

C-C байланысының ұзындығын  $d$  ретінде белгілейміз. Есепте келтірілген суреттен нафталин мен антраценнің үлкен және кіші радиустары болатынын көруге болады:

$$\begin{aligned} a_n &= \sqrt{3}d = 2.425 \times 10^{-10} \text{ м} & b_n &= d = 1.4 \times 10^{-10} \text{ м} \\ a_a &= \frac{3\sqrt{3}}{2}d = 3.637 \times 10^{-10} \text{ м} & b_a &= d = 1.4 \times 10^{-10} \text{ м} \end{aligned}$$

Нафталин мен антрацен үшін циклдік электрон жолының ұзындығын есептейік:

$$\begin{aligned} S_n &= 2\pi \sqrt{\frac{a_n^2 + b_n^2}{2}} = 2\pi \sqrt{\frac{(2.425 \times 10^{-10})^2 + (1.4 \times 10^{-10})^2}{2}} = 1.244 \times 10^{-9} \text{ м} \\ S_a &= 2\pi \sqrt{\frac{a_a^2 + b_a^2}{2}} = 2\pi \sqrt{\frac{(3.637 \times 10^{-10})^2 + (1.4 \times 10^{-10})^2}{2}} = 1.731 \times 10^{-9} \text{ м} \end{aligned}$$

$S$  мәндерін ала отырып, **нафталин** үшін электрон қозғалысының энергетикалық деңгейлерін есептейміз:

$$\begin{aligned} E_0 &= 0 \\ E_1 &= \frac{h^2 m_l^2}{2m S_n^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 1^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 1.557 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 0.9732 \text{ эВ} \\ E_2 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 6.228 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 3.893 \text{ эВ} \\ E_3 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 3^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 1.401 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 8.759 \text{ эВ} \\ E_4 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 4^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 15.57 \text{ эВ} \\ E_5 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 5^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.244 \times 10^{-9})^2} = 3.893 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 24.33 \text{ эВ} \end{aligned}$$

және антрацен үшін:

$$E_0 = 0$$

$$E_1 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 1^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 8.042 \times 10^{-20} \text{ Дж} = 0.5026 \text{ эВ}$$

$$E_2 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 2^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 3.217 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 2.010 \text{ эВ}$$

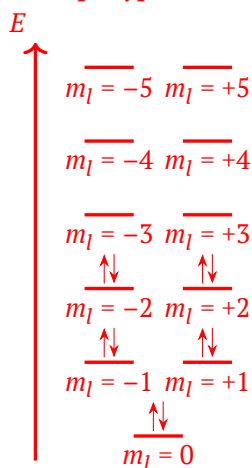
$$E_3 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 3^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 7.238 \times 10^{-19} \text{ Дж} = 4.524 \text{ эВ}$$

$$E_4 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 4^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 1.287 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 8.042 \text{ эВ}$$

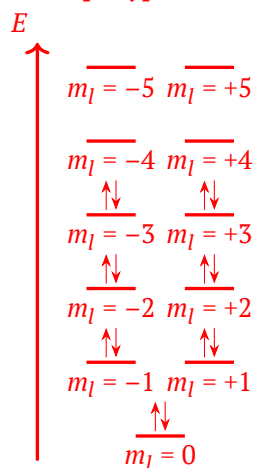
$$E_5 = \frac{h^2 m_l^2}{2mS_a^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \times 5^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.731 \times 10^{-9})^2} = 2.010 \times 10^{-18} \text{ Дж} = 12.566 \text{ эВ}$$

Нафталин мен антраценнің  $\pi$ -жүйесіндегі электрондар саны сәйкесінше 10 және 14. Бензол мысалындай, молекулалардың энергетикалық деңгейлерін электрондармен толтырайық:

**Основная конфигурация нафталина**



**Основная конфигурация антрацена**



Диаграммалардан нафталин молекуласындағы НСМО және ВЗМО арасындағы бірінші рұқсат етілген электронды ауысу кезінде шығарылатын фотонның энергиясы  $m_l = 2$  және  $m_l = 3$  деңгейлері арасында  $\Delta E_{\text{НСМО} \rightarrow \text{ВЗМО}}$  ауысуға сәйкес келетіні анық, яғни:

$$\Delta E_{\text{НСМО} \rightarrow \text{ВЗМО}} = E_3 - E_2 = 1.401 \times 10^{-18} - 6.228 \times 10^{-19} = 7.782 \times 10^{-19} \text{ Дж}$$

Антрацен жағдайында:

$$\Delta E_{\text{НСМО} \rightarrow \text{ВЗМО}} = E_4 - E_3 = 1.287 \times 10^{-18} - 7.238 \times 10^{-19} = 5.632 \times 10^{-19} \text{ Дж}$$

Аталған ауысулардағы әрбір молекула үшін фотондардың толқын ұзындығын есептейміз:

$$\lambda_n = \frac{hc}{\Delta E_n} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{7.782 \times 10^{-19}} = 2.554 \times 10^{-7} \text{ м} = 2.554 \times 10^{-5} \text{ см}$$

$$\tilde{\nu}_{0,n} = \frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{2.554 \times 10^{-5}} = 39\,154 \text{ см}^{-1}$$

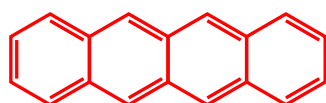
$$\lambda_a = \frac{hc}{\Delta E_a} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{5.632 \times 10^{-19}} = 3.529 \times 10^{-7} \text{ м} = 3.529 \times 10^{-5} \text{ см}$$

$$\tilde{\nu}_{0,a} = \frac{1}{\lambda_a} = \frac{1}{3.529 \times 10^{-5}} = 28\,337 \text{ см}^{-1}$$

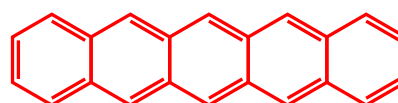
Циклдік жол ұзындығы арқылы толық энергияны өрнектегені үшін **2 ұпай**  
Әрбір молекула үшін циклдік жолдың ұзындығы есептеген үшін **1 ұпайдан**  
Әр молекула үшін әр деңгейдің энергиясын есептегені үшін **1.5 ұпайдан**  
Диаграммада әр электронның дұрыс орны үшін **0.5 ұпайдан**, әр электронның дұрыс емес орны үшін **0.5 ұпайдан алынады**, сонымен қатар егер электрондардың спиндары графикалық түрде көрсетілмеген болса, сұрақ үшін **максимум 1 ұпай**  
Молекулалардың әрбірі үшін  $\tilde{\nu}_0$  есептегені үшін **2 ұпайдан**

### 7.7 (7 ұпай)

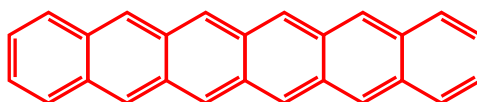
Полиацендердің келесі өкілдерінің молекулаларының атауларында сәйкесінше 4, 5 және 6-ны білдіретін тетра-, пента- және гекса- сандық префикстері бар екенін ескеріңіз. Бұл сандық префикстер сызықты түрде қосылған бензол сақиналарының санын көрсетеді. Бұл тетрацен, пентацен және гексаценнің құрылымдары келесідей екенін білдіреді:



Тетрацен



Пентацен



Гексацен

Бензол, нафталин және антрацен үшін  $\Delta E_{\text{НСМО}} \rightarrow \text{ВЗМО}$  мәндерін салыстыра отырып, олардың **азайып бара жатқанын** байқауға болады. Сондықтан келесі тұжырымдама дұрыс:

- Сызықтық байланысқан бензол сақиналарының санының ұлғаюымен,  $\Delta E_{\text{НСМО}} \rightarrow \text{ВЗМО}$  мәні **азаяды**

Әр құрылым үшін **2 ұпай**

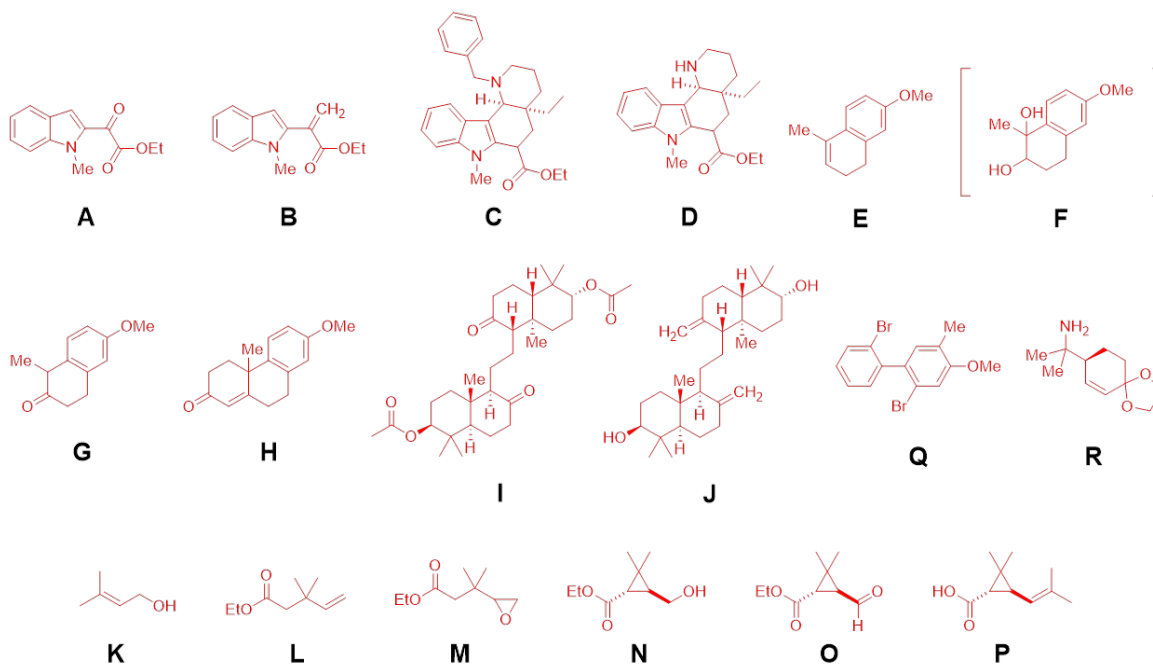
Дұрыс тұжырымды таңдағаны үшін **1 ұпай**

## №8 Есеп. Органикалық синтез

8.1	8.2	8.3	Барлығы	Үлесі(%)
18	3	6	27	12

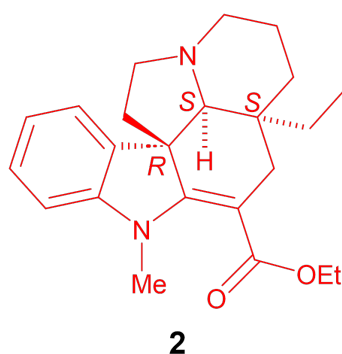
Автор: Молдагулов Г.

### 8.1 (18 ұпай)



A–R құрылымдары үшін **1 ұпайдан**. Барлығы тармақ үшін **18 ұпай**.

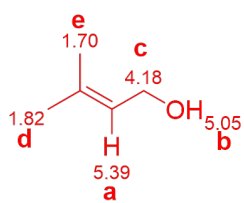
### 8.2 (3 ұпай)



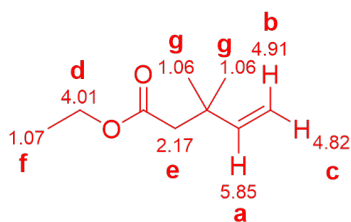
Всего 3 стереоцентра

Стереосцентрлердің әрбір дұрыс жазылған абсолютті конфигурациясы үшін **1 ұпайдан**. Әрбір артық не белгіленбеген стереосцентр үшін **1 ұпайдан** алынады. Бұл тармақта жиналған ұпай саны нөлден төмен болмауы тиіс. Барлығы тармақ үшін **3 ұпай**.

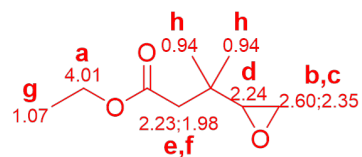
### 8.3 (6 ұпай)



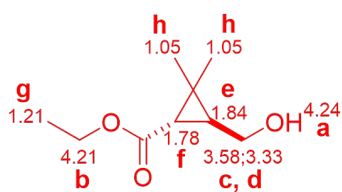
**K**



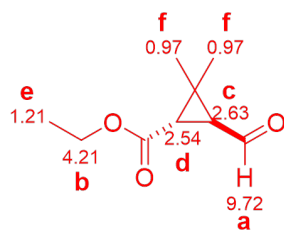
**L**



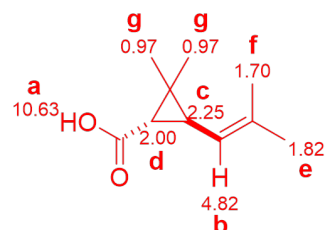
**M**



**N**



**O**



**P**

$^1\text{H}$ -ЯМР спектрдегі сигналдар мен **K-P** құрылымдарын дұрыс сәйкестендіргені үшін **1 ұпайдан**. Барлығы тармақ үшін **6 ұпай**.